

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/20068 A1

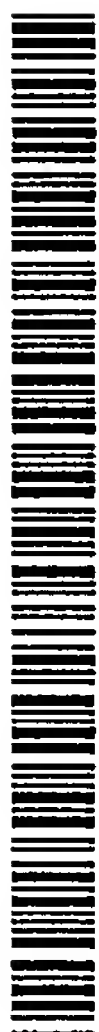
- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61L 15/60, C08L 101/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06362
- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 2001 (05.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 43 706.0 4. September 2000 (04.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116a, 47803 Krefeld (DE). HAREN, Jörg [DE/DE]; Robert-Reichling-Strasse 2, 47807 Krefeld (DE).
- (74) Anwälte: KÄHLHÖFER, Hermann usw.; Kahlhöfer Neumann Heilein, Postfach 10 33 63, 40024 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PULVERULENT, CROSS-LINKED POLYMERS, CAPABLE OF ABSORBING AQUEOUS LIQUIDS AND BLOOD

(54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE, VERNETZTE, WÄSSRIGE FLÜSSIGKEITEN SOWIE BLUT ABSORBIERENDE POLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to absorbent, cross-linked polymers based on partially neutralised, monoethylenically unsaturated monomers that bear acidic groups. Said polymers exhibit improved properties with regard to their ability to transport liquids in a swollen state. The surface of the polymers is postreticulated at temperatures of  $\geq 150^\circ\text{C}$ , using a combination of a polyol as a postreticulation compound and a cation that is in salt form in an aqueous solution.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft absorptionsfähige, vernetzte Polymerisate auf Basis von teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren mit verbesserten Eigenschaften insbesondere hinsichtlich ihrer Fähigkeit im gequollenen Zustand Flüssigkeiten zu transportieren, die mit einer Kombination aus Polyol als Nachvernetzerverbindung und einem Kation in Form einer wässrigen Lösung an ihre Oberfläche bei Temperaturen  $\geq 150^\circ\text{C}$  nachvernetzt wurden.



WO 02/20068 A1

**PULVERFORMIGE, VERNETZTE, WASSRIGE FLÜSSIGKEITEN SOWIE BLUT ABSORBIERENDE POLYMERE**

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, Wasser, wässrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere (Superabsorber), mit verbesserten Eigenschaften insbesondere mit einer verbesserten Retention und einem verbesserten Rückhaltevermögen von Flüssigkeiten unter Druck und einer verbesserten Fähigkeit Flüssigkeiten zu transportieren, deren Herstellung und deren Verwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln und in technischen Bereichen

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut, aufzunehmen und unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Eigenschaften finden diese Polymere hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikel, wie z. B. Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden.

Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbentern handelt es sich im Wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisiert sind.

Aus ästhetischen Gründen und aus Umweltaspekten besteht die zunehmende Tendenz, die Sanitärartikel wie Babywindeln, Inkontinenzprodukte und Damenbinden immer kleiner und dünner zu gestalten. Um ein gleichbleibendes Gesamtretentionsvermögen der Sanitärartikel zu gewährleisten, kann dieser Anforderung nur durch Reduktion des Anteils an großvolumigen Fluff entsprochen werden. Hierdurch fallen dem Superabsorber weitere Aufgaben hinsichtlich Transport und Verteilung von Flüssigkeit zu, die sich als Permeabilitätseigenschaften zusammenfassen lassen.

Unter Permeabilität versteht man bei Superabsorbentmaterialien die Fähigkeit, im gequollenen Zustand zugegebene Flüssigkeiten zu transportieren und

dreidimensional zu verteilen. Dieser Prozeß läuft im gequollenen Superabsorbergel über kapillaren Transport durch Zwischenräume zwischen den Gelpartikeln ab. Ein Flüssigkeitstransport durch gequollene Superabsorberpartikel selbst folgt den Gesetzen der Diffusion und ist ein sehr langsamer Prozeß, der in der Nutzungssituation des Sanitärartikels keine Rolle bei der Verteilung der Flüssigkeit spielt. Bei Superabsorbermaterialien, die einen kapillaren Transport aufgrund mangelnder Gelstabilität nicht bewerkstelligen können, wurde durch Einbetten dieser Materialien in eine Fasermatrix eine Separation der Partikel voneinander unter Vermeidung des Gel-Blocking-Phänomens sichergestellt. In Windelkonstruktionen neuer Generation befindet sich in der Absorberschicht nur wenig oder überhaupt kein Fasermaterial zur Unterstützung des Flüssigkeitstransports. Die hier verwendeten Superabsorber müssen demnach eine ausreichend hohe Stabilität im gequollenen Zustand besitzen, damit das gequollene Gel noch eine ausreichende Menge an kapillaren Räumen besitzt, durch die Flüssigkeit transportiert werden kann.

Um Superabsorbermaterialien mit hoher Gelstärke zu erhalten, kann einerseits der Grad der Vernetzung des Polymers angehoben werden, was zwangsläufig eine Verminderung der Quellfähigkeit und des Retentionsvermögens zur Folge hat. Eine optimierte Kombination von verschiedenen Vernetzern und Comonomeren, wie in Patentschrift DE 196 46 484 beschrieben, vermag die Permeabilitätseigenschaften zwar zu verbessern, nicht aber auf ein Niveau, das beispielsweise den Einbau einer gegebenenfalls nur aus Superabsorbern bestehende Schicht in eine Windelkonstruktion erlaubt.

Weiterhin können Methoden zur oberflächlichen Nachvernetzung der Polymerpartikel zur Anwendung kommen. Bei der sog. Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymere an der Oberfläche der Superabsorberpartikel mit verschiedenen Nachvernetzungsmitteln, die mit mindestens zwei der oberflächennahen Carboxylgruppen reagieren können, zur Reaktion gebracht. Neben der Erhöhung der Gelstärke wird insbesondere die Fähigkeit zur Flüssigkeitsaufnahme unter Druck stark verbessert, da das bekannte Phänomen des Gel-Blocking unterdrückt wird, bei dem angequollene Polymerteilchen verkleben und dadurch eine weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird.

Die Oberflächenbehandlung von flüssigkeitsabsorbierenden Harzen ist bereits bekannt. Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit wird eine ionische Komplexierung der oberflächennahen Carboxylgruppen mit polyvalenten Metallkationen in der US 4,043,952 vorgeschlagen. Die Behandlung erfolgt mit Salzen mehrwertiger Metalle, die in organischen, ggf. Wasser enthaltende Solventien, (Alkohole und andere organische Solventien), dispergiert sind.

Eine Nachbehandlung von Superabsorberpolymeren mit reaktionsfähigen, oberflächenvernetzenden Verbindungen (Alkylencarbonate) zur Erhöhung der Flüssigkeitsaufnahmefähigkeit unter Druck wird in DE-A-40 20 780 beschrieben. Eine Oberflächennachvernetzung von superabsorbierenden Polymeren mit polyfunktionellem Vernetzer wie polyvalenten Metallverbindungen in Gegenwart von inertem, anorganischem Pulver wie  $\text{SiO}_2$  zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften und zur Erzeugung eines nichtklebenden Gels der Polymerteilchen wird in DE-A-35 03 458 beschrieben.

Gemäß der Lehre von EP-A-0 574 260 erhält man superabsorbierende Polymere mit einem niedrigen Restmonomergehalt, der sich auch bei einer Oberflächenvernetzung nicht entscheidend verändert, wenn man bei der Polymerisation bestimmte Bedingungen einhält und die Nachvernetzung mit üblichen mehrfunktionellen Vernetzern, wie Polyolen, Alkylencarbonaten, polyvalenten Metallsalzen bei üblichen Bedingungen durchführt. Die nachvernetzten Polymeren zeigen eine gute Absorption ohne Druckanwendung.

Gemäß EP-A-0 889 063 können superabsorbierende Polymere, die bereits vorzugsweise oberflächenvernetzt sind, durch Nachbehandlung mit einer Verbindung des Titans oder Zirkons und eine diese Metallverbindungen chelatierende Verbindung gegen radikalischen Abbau durch Körperflüssigkeiten, insbesondere L-Ascorbinsäure, ausgerüstet werden.

Die EP 0 233 067 beschreibt wasserabsorbierende, an der Oberfläche vernetzte Harze, die durch Reaktion von einem superabsorbierenden Polymerpulver mit 1 – 40 Gew.%, bezogen auf das Polymerpulver, einer Aluminiumverbindung erhalten werden. Als Behandlungslösung findet eine Mischung aus Wasser und Diolen

Verwendung, die den Einsatz von niederen Alkoholen als Lösemittel überflüssig machen soll. Es werden bevorzugt 100 Gew. Teile Vernetzerlösung auf 100 bis 300 Gew. Teile Absorber aufgebracht. Die dem Reaktionsmedium Wasser zugefügten Diole (z. B. Polyethylenglycol 400 und 2000, 1,3-Butandiol oder 1,5-Pentandiol) dienen u. a. auch dazu, ein Verklumpen des Superabsorbers bei der Behandlung mit den hier verwendeten großen Mengen an wässriger Behandlungslösung zu verhindern. Das Lösemittel wird in einer anschließenden Trocknung bei 100°C entfernt. Die so behandelten Polymere weisen ein nicht ausreichendes Eigenschaftsniveau auf, wobei eine Verbesserung der Absorptionsfähigkeit unter Druck nicht erreicht wird. Außerdem ist eine Behandlung mit großen Mengen Behandlungslösung bei modernen, kontinuierlich arbeitenden Verfahren nicht ökonomisch durchführbar.

In der WO 96/05234 wird ein Verfahren zur Behandlung von superabsorbierenden Polymeren beschrieben, gemäß dem die Oberfläche der mindestens 10 Gew. % Wasser enthaltenden Absorberteilchen mit einer vernetzten Schicht erhalten durch eine Reaktion von einem reaktiven, hydrophilen Polymeren oder einer reaktiven metallorganischen Verbindung mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer bei Temperaturen unter 100°C ausgerüstet wurde. Metallsalze werden nicht aufgeführt. Die zum Einsatz kommenden Metallverbindungen müssen mit den funktionellen Gruppen des Vernetzers reagieren können. Als Metallverbindungen werden daher metallorganische Verbindungen empfohlen, die zu der Vernetzerverbindung im Gewichtsverhältnis 0,1 bis 30 vorliegen sollen. Die erhaltenen Polymerisate sollen ein ausgewogenes Verhältnis von Absorption, Gelfestigkeit und Permeabilität aufweisen, wobei die angegebenen Meßwerte unter weniger kritischen Bedingungen ermittelt werden. So werden beispielsweise die Absorption und die Permeabilität ohne jegliche Druckbelastung bestimmt. Nachteilig ist bei diesem bekannten Verfahren die Verwendung von Lösemitteln und toxisch bedenklichen Vernetzungsreagentien wie z.B. den als bevorzugt genannten Polyimininen, alkoxylierten Silan- bzw. Titan-Verbindungen und Epoxiden.

Durch eine entsprechende Behandlung von kommerziell erhältlichen Superabsorberpolymeren mit Aminopolymeren in organischen Lösungsmitteln wird gemäß der Lehre von WO 95/22356 und WO 97/12575 eine Verbesserung der



Permeabilitäts- und Flüssigkeitstransporteigenschaften erreicht. Der gravierende Nachteil des hier beschriebenen Verfahrens liegt neben der Verwendung von toxikologisch bedenklichen Polyaminen und Polyiminen in dem Einsatz großer Mengen organischer Lösungsmittel, die für die Behandlung der Polymere notwendig sind. Der damit verbundene Sicherheitsaspekt und Kostenaufwand schließt eine großtechnische Produktion aus. Neben der toxikologischen Bedenklichkeit dieser Behandlungsmittel ist weiterhin zu berücksichtigen, daß sie unter den hohen Nachvernetzungstemperaturen auch zur Zersetzung neigen, was sich u.a. in einer Gelbfärbung der Absorberpartikel äußert.

Zur Herstellung von Wasser absorbierenden Polymeren mit besserer Abriebfestigkeit wird in der japanischen Offenlegungsschrift JP-A-09124879 die Oberflächennachvernetzung mit polyfunktionellen Vernetzer gelehrt, wobei der Wassergehalt der Polymerteilchen nach der Oberflächenvernetzung wieder auf 3 – 9 Gew.% eingestellt wird und diese Wassermenge anorganische Verbindungen wie Metallsalze enthalten kann.

Superabsorbierende Polymere, die gemäß WO 98/48857 in Teilchenform mit polyvalenten Metallsalzen durch trockenes Mischen in Kontakt gebracht und anschließend mit einer bestimmten Menge eines flüssigen Bindemittels, wie Wasser oder Polyole, versehen werden, sollen ein verbessertes Gelblocking bei der Absorption von wässrigen Flüssigkeiten aufweisen. Vor dieser Behandlung können die Polymerteilchen einer Oberflächennachvernetzung unterworfen werden.

Zur Minimierung der Agglomerationsneigung von superabsorbierenden, nachvernetzten Polymerteilchen durch elektrostatische Aufladung wird in WO 98/49221 empfohlen, die Polymerteilchen mit einer wäßrigen Additivlösung bis zu 10 Gew.% Wasser wieder zu befeuchten. Diese wäßrigen Lösungen können mono- oder polyvalente Ionen oder propoxylierte Polyole enthalten. Es ist auch möglich, die Polymerteilchen bereits vor der Oberflächennachbehandlung mit der wäßrigen Additivlösung in Kontakt zu bringen, wodurch eine gleichmäßigere Verteilung der Oberflächennachbehandlungsmittel erreicht werden soll.

Einen Hinweis darauf, daß unter Beibehaltung einer hohen Retentionskapazität und Aufnahmefähigkeit von Flüssigkeit unter Druck bei der Nachvernetzungsstufe

ebenfalls die Permeabilitätseigenschaften drastisch gesteigert werden können, ist aus dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik nicht zu erkennen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, superabsorbierende Polymere bereitzustellen, die eine verbesserte Eigenschaftskombination aufweisen, insbesondere nicht nur eine hohe Aufnahmekapazität unter Druck, sondern auch die üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften eines hohen Retentionsvermögens und einer guten Permeabilität in sich vereinigen, d. h. ein Niveau der Eigenschaftskombination aufweisen, bei dem neben einem Retentionswert von  $\geq 25$  g/g mindestens ein SFC-Wert von mindestens  $45 \cdot 10^{-7}$ , vorzugsweise von mindestens  $50 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s /g}$  vorliegt. Insbesondere lag die Aufgabe darin, superabsorbierende Polymere zur Verfügung zu stellen, die sich vor allem für die Verwendung in sehr dünnen Windelkonstruktionen mit sehr hohem Superabsorberanteil eignen. Für diesen Fall sind insbesondere Polymere mit Retentionswerten von  $\geq 25$  g/g und Permeabilitätswerte von  $\text{SFC} > 70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s /g}$  erforderlich.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, Herstellungsverfahren für solche superabsorbierenden Polymeren zu finden, die einfach, ökonomisch und sicher durchführbar sind, eine gleichmäßige Produktqualität liefern und bei denen insbesondere niedrige Lösungsmittelmengen verwendet und organische Lösungsmittel nach Möglichkeit vermieden werden. Darüber hinaus sollen die Verfahren ohne die Verwendung toxikologisch bedenklicher Substanzen durchführbar sein.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die Bereitstellung eines pulverförmigen, an der Oberfläche nachvernetzten, Wasser, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Polymerisates, aufgebaut aus

- a) 55-99,9 Gew% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol% neutralisiert sind,
- b) 0-40 Gew% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,

- c) 0,1 - 5,0 Gew% eines oder mehrerer einpolymerisierter Vernetzer,
- d) 0-30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren

wobei die Summe der Gewichtsmengen a) bis d) 100 Gew.% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat mit

- e) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, wenigstens eines Polyols als Oberflächennachvernetzermittel in einer wässrigen Lösung und mit
- f) 0,001 – 1,0 Gew%, bezogen auf das Polymerisat, eines Kations in Form eines in einer wässrigen Lösung gelösten Salzes beschichtet und auf eine Nachvernetzungstemperatur von >150 bis 250 °C erhitzt worden ist, wobei das Gewichtsverhältnis von Salz zu Polyol im Bereich von 1:0,8 bis 1:4 liegt und Gesamtmenge der wässrigen Lösungen 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, betragen hat, mit Ausnahme von vernetzter, teilneutralisierter Polyacrylsäure, die mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und Glycerin im Gewichtsverhältnis 1:1 bzw. mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$  und Polyethylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:1,8 bzw. mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$  zu Ethylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:2 bzw. mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$  zu Ethylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:2 bzw.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$  zu Propylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:1,6 behandelt worden ist, gelöst.

Überraschenderweise ergibt sich nämlich durch die Beschichtung eines teilchenförmigen absorbierenden Polymerisats mit einer wässrigen Lösung eines Polyols, das mit den oberflächennahen Molekülgruppen, vorzugsweise mit den Carboxylgruppen, in Anwesenheit eines Kations eines wasserlöslichen Salzes unter Erhitzung auf > 150 bis 250 °C reagiert hat, ein superabsorbierendes Polymerisat mit einer signifikanten Verbesserung der Permeabilitätseigenschaften bei sehr gutem Retentionsvermögen, wenn das wasserlösliche Salz zu dem Polyol in einem bestimmten Gewichtsverhältnis vorliegt und die zugeführte Wassermenge in den erfindungsgemäßen Grenzen liegt.

Völlig unerwartet führt die Behandlung mit wässriger Lösung der erfindungsgemäßen Kombination von Nachvernetzer-Komponenten zum erwünschten Ergebnis, nämlich Polymerisate mit einem hohen Retentionsvermögen auch unter Druck bei gleichzeitig ausgezeichneten Permeabilitätseigenschaften zu erhalten. Eine aufeinander



folgende separate Anwendung der wässrigen Lösung des organischen Nachvernetzungsmittels und der wässrigen Salzlösung mit jeweiligem Erhitzen führt nicht zu einer vergleichbar guten Produktcharakteristik.

Die alleinige Verwendung eines Polyols als organisches Nachvernetzungsmittel in wässriger Lösung führt zwar zu Produkten mit hoher Retentionskapazität, hoher Gelstärke und hohem Aufnahmevermögen unter Druck. Eine signifikante Steigerung der Permeabilität im gequollenen Zustand kann allerdings nur durch einen entsprechend höheren Grad der Vernetzung der Polymere bei der Polymerisation, bzw. einer stärkeren Nachvernetzung (erhöhte Mengen Nachvernetzungsmittel oder drastischere Bedingungen) und dem damit verbundenen Verlust an Retentionskapazität erreicht werden.

Die alleinige Nachvernetzung mit Kationen hoher positiver Ladungsdichte führt ebenfalls nicht zu Polymerisaten mit der erwünschten Eigenschaftskombination. Insbesondere lassen sich keine befriedigenden Werte bei der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck und keine guten Permeabilitätseigenschaften erreichen. Eine Verbesserung der Druckstabilität oder darüber hinaus der Flüssigkeitstransporteigenschaften im gequollenen Zustand wird nicht erreicht.

Die geforderten Eigenschaften können auch nicht durch eine kleine Menge Polyol und große Mengen Kation erreicht werden.

Erfindungsgemäß werden als organische Nachvernetzer-Komponente e) Polyole eingesetzt, die mit den oberflächenhohen COOH-Gruppen des Polymerisats reagieren.

Vorzugsweise werden als Polyole aliphatische Polyhydroxyverbindungen, mit vorzugsweise einem Molekulargewicht von höchstens 250, wie C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylendiole, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Dianhydrosorbit, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylentriole, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, höherfunktionelle Hydroxyverbindungen, wie z. B. Pentaerythrit und Zuckeralkohole, wie z. B. Sorbit sowie Di- und Polyalkylenglykole, wie z. B. Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tetrapropylenglykol,

Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyglykole auf Basis von 2 oder mehr unterschiedlichen Alkoxiden, wie z. B. ein Polyglykol aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten, verwendet. Die organische Nachvernetzerkomponente bzw. deren Mischungen werden in Mengen von 0,01 – 5 Gew.%, bevorzugt 0,1 – 2,5 Gew.% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das zu vernetzende Polymerisat, eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden als Komponente f) vorzugsweise die wässrigen Lösungen von von wasserlöslichen Salzen zur Vernetzung der oberflächennahen Carboxylatgruppen eingesetzt, deren Anionen Chloride, Bromide, Sulfate, Carbonate, Nitrate, Phosphate oder organische Anionen wie Acetate und Lactate sind. Die Kationen der Salze leiten sich vorzugsweise von ein- und mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Erfindungsgemäß verwendete zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Salzen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze eingesetzt werden können. Bevorzugt werden drei- und höherwertige Kationen und von diesen insbesondere wasserlösliche, anorganische Salze und von diesen Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z.B.  $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 - 18 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Besonders bevorzugt werden  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und ihre Hydrate verwendet. Eingesetzt wird die Salzkomponente, berechnet auf das Kation, in Mengen von 0,001 – 1,0 Gew.%, bevorzugt 0,005 – 0,5 Gew.%, und besonders bevorzugt 0,01 – 0,2 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von wasserlöslichem Salz zum Nachvernetzungsmittel beträgt vorzugsweise 1:1 bis 1:3,5, besonders bevorzugt 1:1,2 bis 1:2,5.

Das wasserabsorbierende Polymerisat, das erfindungsgemäß oberflächenvernetzt wird, wird u. a. durch Polymerisation von a) 55-99,9 Gew% eines einfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit Säuregruppen erhalten. Hierbei sind

carboxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Monomeren bevorzugt. Es ist bevorzugt, daß mindestens 50 Gew.% und besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.% der Säuregruppen Carboxyl-Gruppen sind. Die Säuregruppen sind zu mindestens 25 Mol% neutralisiert, d.h. liegen als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vor. Bevorzugt liegt der Neutralisationsgrad bei mindestens 50 Mol%. Besonders bevorzugt sind Polymerisate, die durch Polymerisation von Acrylsäure oder Methacrylsäure, deren Carboxylgruppen zu 50-80 Mol% neutralisiert ist, in Gegenwart von Vernetzern erhalten wurde.

Als weitere Monomere b) können für die Herstellung der erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisate 0-40 Gew% ethylenisch ungesättigte mit a) copolymerisierbarer Monomere, wie z. B. Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)-acrylat, Dimethylaminopropylacrylamid oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid verwendet werden. Über 40 Gew% dieser Monomeren können die Quellfähigkeit der Polymerisate verschlechtern.

Als Vernetzerkomponente c), die während der Polymerisation von a) und b) vorhanden ist, können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen der Monomeren a) reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen. Beispielhaft seien genannt: aliphatische Amide wie z. B. das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner aliphatische Ester von Polyolen oder alkoxylierten Polyolen mit ethylenisch ungesättigten Säuren, wie Di(meth)acrylate oder Tri(meth)acrylate, Butandiol- oder Ethylenglykol, Polyglykolen, Trimethylolpropan, Di- und Triacrylatester des, vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid oxalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Acrylat- und Methacrylatester von Glycerin und Pentaerythrit, sowie des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oxethylierten Glycerins und Pentaerythrits, ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, alkoxyliertes Allyl(meth)acrylat mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzt, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan,

Triallylamin, Tetraallylethyldiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie N-Methylolverbindungen von ungesättigten Amiden wie von Methacrylamid oder Acrylamid und die davon abgeleiteten Ether. Mischungen der genannten Vernetzer können ebenfalls eingesetzt werden. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0,1 bis 5 Gew%, bevorzugt bei 0,01 bis 3,0 Gew%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren.

Als wasserlösliche Polymere d) können in den erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisaten 0-30 Gew.% wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglycole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise einpolymerisiert, enthalten. Das Molekulargewicht dieser Polymeren ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke und Polyvinylalkohol. Der bevorzugte Gehalt an solchen wasserlöslichen Polymeren im erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisat liegt bei 0-30 Gew.%, vorzugsweise 0-5 Gew%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis d). Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische, wie Polyvinylalkohol, können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden die gebräuchlichen Initiatoren wie z.B. Azo- oder Peroxoverbindungen, Redoxsysteme oder UV-Initiatoren (Sensibilisatoren) verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgt vorzugsweise nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird das teilneutralisierte Monomere a), vorzugsweise die Acrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart von Vernetzern und ggf. weiteren Komponenten durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Diese Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Der Stand der Technik weist ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen,

Art und Menge der Initiatoren aus. Typische Verfahren sind in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben: US 4 286 082, DE 27 06 135 und US 4 076 663, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird.

Auch die inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisation kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte angewendet werden. Gemäß diesen Prozessen wird eine wäßrige, teilneutralisierte Lösung der Monomeren a), vorzugsweise Acrylsäure mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls während der Polymerisation zugefügt. Gegebenenfalls erfolgt die Zugabe eines wasserlöslichen Polymeren d) als Pfropfgrundlage über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Anschließend wird das Wasser azeotrop aus dem Gemisch entfernt und das Polymerisat abfiltriert und ggf. getrocknet. Die Vernetzung kann durch Einpolymerisation eines in der Monomerenlösung gelösten polyfunktionellen Vernetzers und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen des Polymeren während der Polymerisationsschritte erfolgen. Die Verfahren sind beispielsweise in den Veröffentlichungen US 43 40 706, DE 3713 601, DE 28 40 010 und WO 96/05234 beschrieben, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird.

Die Trocknung des Polymerisatgels erfolgt bis zu einem Wassergehalt von 0,5-25 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.% bei Temperaturen, die üblicherweise im Bereich von 100 – 200 °C liegen.

Hinsichtlich der Teilchenform des erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisaten gibt es keine besonderen Einschränkungen. Das Polymerisat kann in Form von Kügelchen vorliegen, die durch inverse Suspensionspolymerisation erhalten wurden, oder in Form von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Trocknung und Pulverisierung der Gelmasse aus der Lösungspolymerisation stammen. Die Teilchengröße liegt normalerweise unter 3000 µm, bevorzugt zwischen 20 und 2000 µm, und besonders bevorzugt zwischen 150 und 850 µm.



Die erfindungsgemäßen Nachvernetzerkomponenten werden in Form ihrer wässrigen Lösungen aufgebracht. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser und ggf. polare, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, die leicht feucht sind, wie beispielsweise Aceton, Methanol, Ethanol oder 2-Propanol bzw. deren Gemische. Der Begriff wäßrige Lösung im Sinne der Erfindung bedeutet in Bezug auf die Lösungsmittelkomponente, daß neben dem Wasser auch noch organische Lösungsmittel enthalten sein können. Die Konzentration der jeweiligen Nachvernetzerkomponente in dem wässrigen Lösungsmittel kann in weiten Grenzen schwanken und liegt im Bereich von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 65 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 40 Gew.%. Das bevorzugte Lösungsmittel für die Polyole als Nachvernetzungsmittel bzw. für die Salzkomponente ist Wasser, das in einer Gesamtmenge von 0,5 – 10 Gew.%, bevorzugt 0,75 – 5 Gew.%, und besonders bevorzugt 1,0 – 4 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat zu verwenden ist.

Eine bevorzugte Lösung besteht beispielsweise aus 1,5 – 3 Gew.Teilen Wasser, 0,5 – 1 Gew.Teilen Polyolkomponente und 0,4 – 0,6 Gew.Teilen eines anorganischen Salzes. Die gesamte Menge an Lösungsmittel wird üblicherweise im Bereich von 0,5 – 12 Gew.%, bevorzugt bei 1 – 7 Gew.% und besonders bevorzugt bei 1 – 5 Gew.% bezogen auf das Polymerisat eingesetzt.

Abhängig von der Löslichkeit der beiden Komponenten e) und f) wird die Lösung vor dem Aufbringen auf das Polymerisat auf 20-100 °C, bevorzugt auf 20-60 °C erwärmt. Ein getrenntes, vorzugsweise gleichzeitiges Zudosieren von einer wäßrigen Lösung des Polyols und einer wäßrigen Lösung der Salzkomponente ist ebenfalls möglich, wenn eine homogene Verteilung beider Komponenten auf dem Polymerisat gewährleistet ist. Bevorzugt ist das Aufbringen einer einzigen wäßrigen Lösung auf das Polymerisat, in der beide Komponenten gelöst sind.

Die Nachvernetzerlösung sollte sehr gut mit den Polymerteilchen vermischt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen der Nachvernetzerlösung sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymerisat-Pulver

mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Es besteht auch die Möglichkeit, die Beschichtung des Polymerisates während eines Verfahrensschrittes bei der Herstellung des Polymerisates vorzunehmen. Hierzu ist besonders der Prozeß der inversen Suspensionspolymerisation geeignet.

Nachdem die Nachvernetzerlösung mit den Polymerteilchen vermischt worden ist, erfolgt die Nachvernetzungsreaktion bei Temperaturen im Bereich von  $> 150^{\circ}\text{C}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $160^{\circ}\text{C}$  bis  $220^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt  $170^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ . Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann für die einzelnen Vernetzertypen mit wenigen Versuchen leicht ermittelt werden. Sie wird dadurch begrenzt, wenn das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbettrockner, Tellertrockner, Paddeltrockner oder Infrarottrockner genannt.

Die Polymeren gemäß der Erfindung können in großtechnischer Weise nach dem vorstehend aufgeführten, bekannten Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden, wobei die erfindungsgemäße Nachvernetzung entsprechend erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können für weite Anwendungsgebiete eingesetzt werden.

Wenn sie z. B. als Absorbierungsmittel in Damenbinden, Windeln oder in Wundabdeckungen verwendet werden, besitzen sie die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell absorbieren. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten und zusätzlich in der Lage sind, im gequollenen Zustand weitere Flüssigkeit innerhalb der Konstruktion zu verteilen, werden sie besonders bevorzugt in höheren Konzentrationen, in Bezug auf das hydrophile Fasermaterial wie z.B. Fluff eingesetzt als dies bisher möglich war. Sie eignen sich auch für den Einsatz als homogene Superabsorberschicht ohne Fluffanteil innerhalb der Windelkonstruktion, wodurch besonders dünne Windeln möglich sind. Weiterhin

eignen sich die Polymere zum Einsatz in Hygieneartikel (Inkontinenzprodukte) für Erwachsene.

Solche absorbierende Hygieneprodukte besitzen in der Regel einen allgemeinen Aufbau aus einer körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1), einer flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) sowie einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen, körperabgewandten Außenschicht (3). Optional finden auch weitere Konstruktionen zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) im Saugkern Anwendung. Diese Konstruktionen werden häufig, aber nicht zwingend zwischen der körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) und der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) eingesetzt.

Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung (1) besteht in der Regel aus einem nichtgewebten, faserigen Vlies oder einer anderen porösen Konstruktion.

Als Materialien für diese Abdeckung (1) kommen z. B. synthetische Polymere wie etwa Polyvinylchlorid oder -fluorid, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylalkohole und -Derivate, Polyacrylate, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polystyrol, Polysiloxane oder Polyolefine (z.B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP)) sowie natürliche Fasermaterialien sowie beliebige Kombinationen aus den vorgenannten Materialien im Sinne von Mischmaterialien oder Verbundmaterialien oder Copolymerisaten in Frage.

Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung (1) hat hydrophilen Charakter. Sie kann zudem aus einer Kombination von hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen bestehen. Bevorzugt ist in der Regel eine hydrophile Ausrüstung der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1), um schnelle Einsickerzeiten von Körperflüssigkeit in die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) zu ermöglichen, jedoch werden auch partiell hydrophobierte Abdeckungen (1) verwendet.

Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) enthält die superabsorbierenden Pulver bzw. Granulate und ggf. weitere Komponenten aus beispielsweise faserigen Materialien, schaumförmigen Materialien, filmbildenden Materialien oder porösen Materialien sowie Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Materialien. Jedes dieser Materialien kann entweder natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein

oder durch chemische oder physikalische Modifikation von natürlichen Materialien hergestellt worden sein. Die Materialien können hydrophil oder hydrophob sein, wobei hydrophile Materialien bevorzugt sind. Dies gilt insbesondere für solche Zusammensetzungen, die ausgeschiedene Körperflüssigkeiten effizient aufnehmen und in Richtung zu weiter von der Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit entfernte Regionen des absorbierenden Kerns transportieren sollen.

Als hydrophile Fasermaterialien sind geeignet z.B. Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern (z.B. versteifte Cellulosefasern), Polyesterfasern (z.B. Dacron), hydrophiles Nylon oder aber auch hydrophilisierte hydrophobe Fasern, wie z. B. mit Tensiden hydrophilisierte Polyolefine (PE, PP), Polyester, Polyacrylate, Polyamide, Polystyrol, Polyurethane und andere.

Bevorzugt werden Cellulosefasern und modifizierte Cellulosefasern eingesetzt. Kombinationen von Cellulosefasern und/oder modifizierten Cellulosefasern mit synthetischen Fasern wie z. B. PE/PP Verbundmaterialien, sogenannte Bikomponentenfasern, wie sie z.B. zur Thermobondierung von Airlaidmaterialien verwendet werden oder anderen Materialien sind ebenfalls gebräuchlich.

Die Fasermaterialien können in verschiedenen Anwendungsformen vorliegen, z.B. als lose aus einem Luftstrom oder aus wässriger Phase abgeschiedene oder abgelegte Cellulosefasern, als nichtgewebtes Vlies oder als Tissue. Kombinationen verschiedener Anwendungsformen sind möglich.

Optional können neben den erfindungsgemäßen superabsorbierenden Polymerisaten weitere pulverförmige Substanzen eingesetzt werden, wie z.B. geruchsbindende Substanzen wie Cyclodextrine, Zeolithe, anorganische oder organische Salze und ähnliche Materialien.

Als poröse Materialien und schaumförmige Materialien können z.B. Polymerschäume eingesetzt werden wie sie in den Schriften DE 44 18 319 A1 und DE 195 05 709 A1 beschrieben sind.

Zur mechanischen Stabilisierung der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) können thermoplastische Fasern (z.B. Bikomponentenfasern aus Polyolefinen),

Polyolefingranulate, Latexdispersionen oder Heisskleber verwendet werden. Optional werden eine oder mehrere Lagen Tissue zur Stabilisierung verwendet.

Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) kann einlagig sein oder aus mehreren Schichten bestehen. Dazu können Konstruktionen verwendet, die aus hydrophilen Fasern, bevorzugt Cellulosefasern, optional einer Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) wie zum Beispiel chemisch versteifte (modifizierte) Cellulosefasern oder Highloftvliese aus hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern sowie superabsorbierenden Polymeren bestehen.

Die erfindungsgemäßen superabsorbierenden Polymerisate können dabei homogen in den Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern verteilt sein, sie können auch lagig zwischen den Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern eingebracht sein, oder die Konzentration der superabsorbierenden Polymerisate kann innerhalb der Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern einen Gradienten aufweisen. Das Verhältnis der Gesamtmenge an superabsorbierendem Polymer und der Gesamtmenge an Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern im absorbierenden Saugkern kann zwischen 0 - 100 Gew.% variieren, wobei in einer Ausführungsform lokal, z. B. bei Gradienteneintrag oder schichtweisem Eintrag Konzentrationen von bis zu 100 % superabsorbierende Polymerisate möglich sind. Derartige Konstruktionen mit Bereichen hoher Konzentrationen von absorbierendem Polymerisate, wobei der Anteil des Polymerisates in bestimmten Bereichen zwischen 60 und 100 Gew.%, bevorzugt zwischen 90 und 100 Gew.% liegt, sind beispielsweise auch in der Patentschrift US 5,669,894 beschrieben.

Optional können auch mehrere verschiedene superabsorbierende Polymerisate, die sich zum Beispiel in der Sauggeschwindigkeit, der Permeabilität, der Speicherkapazität, der Absorption gegen Druck, der Kornverteilung oder auch der chemischen Zusammensetzung gleichzeitig eingesetzt werden. Die verschiedenen Superabsorber können miteinander vermischt in das Saugkissen eingebracht werden oder aber lokal differenziert im Absorbent Core platziert werden. Eine solche differenzierte Platzierung kann in Richtung der Dicke des Saugkissens oder der Länge oder Breite des Saugkissens erfolgen.



In der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) befindet sich eine oder mehrere der erfindungsgemäßen, superabsorbierenden Polymerisate enthaltenden Lagen ggf. mit Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Konstruktionen aus Kombinationen von Lagen mit homogenem Superabsorbereintrag und zusätzlich schichtweiser Einbringung verwendet.

Ggf. können die Absorptionsartikel weitere Lagen von reinen Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern an der körperzugewandten Seite und / oder auch der körperabgewandten Seite aufweisen.

Die oben beschriebenen Aufbaumöglichkeiten können sich auch mehrfach wiederholen, wobei es sich um eine Aufeinandererschichtung zweier oder mehrerer gleicher Lagen oder aber auch um Aufeinandererschichtung zweier oder mehrerer unterschiedlicher Konstruktionen unterschiedlichen Aufbaus handeln kann. Dabei liegen die Unterschiede in wiederum rein konstruktiver Art oder aber im Typ des verwendeten Materials, wie z.B. die Verwendung von erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisaten oder mit anderen Polymerisaten, aber verschiedener Zellstoffarten.

Ggf. kann das gesamte Saugkissen oder aber auch einzelne Lagen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) durch Lagen von Tissue von anderen Komponenten des Absorptionsartikels getrennt oder stehen in direktem Kontakt mit anderen Lagen oder Komponenten sein.

Exemplarisch können zum Beispiel die Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) und die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) durch Tissue voneinander getrennt sein oder aber in direktem Kontakt miteinander stehen. Sofern keine separate Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) zwischen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) und der körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) existiert, sondern der Effekt der Flüssigkeitsverteilung z.B. durch die Verwendung einer speziellen körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) erreicht werden soll, kann die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) ebenfalls optional von der

körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) durch ein Tissue getrennt sein.

Statt Tissue kann optional auch nichtgewebtes Vlies in die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) eingebracht werden. Beide Komponenten führen zu dem erwünschten Nebeneffekt der Stabilisierung und Festigung des Absorptionskerns im feuchten Zustand.

Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage, insbesondere faserhaltige, superabsorbierende Polymerisate haltige, flüssigkeitsverteilende und -speichernde Schichten lassen sich nach einer Vielzahl von Herstellverfahren erzeugen.

Neben den etablierten konventionellen Prozessen, wie die sich unter Drumforming mit Hilfe von Formrädern, -taschen und Produktformen und entsprechend angepassten Dosiereinrichtungen für die Rohstoffe zusammengefaßt werden können, sind moderne etablierte Verfahren wie der Airlaidprozess (z.B. EP 850 615, Sp. 4 Zeile 39 bis Sp. 5 Zeile 29, US 4.640.810) mit allen Formen der Dosierung, Ablage der Fasern und Verfestigung wie Hydrogenbonding (z.B. DE 197 50 890, Sp. 1 Zeile 45 bis Sp. 3 Zeile 50, Thermobonding, Latexbonding (z.B. EP 850 615, Sp. 8 Zeile 33 bis Sp. 9 Zeile 17 und Hybridbonding, der Wetlaid Prozeß (z.B. PCT WO 99/49905, Sp. 4 Zeile 14 bis Sp. 7 Zeile 16), Carding-, Meltblown-, Spunblown-Prozesse sowie ähnliche Prozesse zur Herstellung von superabsorberhaltigen Non-Wovens (im Sinne der Definition der EDANA, Brüssel) auch in Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander übliche Methoden zur Herstellung von den o.g. Flüssigkeitsspeichern zu verstehen.

Als weitere Herstellungsverfahren kommen die Herstellung von Laminaten im weitesten Sinne sowie von extrudierten und coextrudierten, naß- und trocken- sowie nachträglich verfestigten Strukturen in Frage.

Eine Kombinationen dieser Verfahrensmöglichkeiten mit- und untereinander ist ebenfalls möglich.

Für die Herstellung von Absorptionsartikeln mit einer schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) können zusätzlich zum Beispiel chemisch versteiften (modifizierte) Cellulosefasern oder Highloftvliesen aus hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern oder einer Kombination von beidem mitverwendet werden.

Chemisch versteifte, modifizierte Cellulosefasern können zum Beispiel erzeugt werden aus Cellulosefasern, die durch Vernetzer wie z.B.  $C_2 - C_8$  Dialdehyde,  $C_2 - C_8$  Monoaldehyde mit einer zusätzlichen Säurefunktion oder  $C_2 - C_9$  Polycarbonsäuren in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden. Spezielle Beispiele sind: Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxalsäure oder Zitronensäure. Ebenfalls bekannt sind kationisch modifizierte Stärke oder Polyamid-Epichlorhydrinharze (z. B. KYMENE 557H, Hercules Inc., Wilmington, Delaware). Durch die Vernetzung wird eine verdrehte, gekräuselte Struktur erreicht und stabilisiert, die sich vorteilhaft auf die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme auswirkt.

Die absorbierenden Hygieneprodukte können in ihrem Flächengewicht und Dicke und damit der Dichte stark variieren. Typischerweise liegen die Dichten der Bereiche der Absorptionskerne zwischen 0,08 und 0,25 g/cm<sup>3</sup>. Die Flächengewichte liegen zwischen 10 und 1000 g/m<sup>2</sup>, wobei bevorzugt Flächengewichte zwischen 100 und 600 g/m<sup>2</sup> realisiert werden (siehe auch US 5,669,894). Die Dichte variiert in der Regel über die Länge des absorbierenden Kerns. Dies tritt als Folge einer gezielten Dosierung der Cellulosefaser- oder versteiften Cellulosefasermenge oder der Menge des superabsorbierenden Polymerisats ein, da diese Komponenten in bevorzugten Ausführungsformen stärker in den Frontbereich des absorbierenden Einwegartikels eingebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren werden auch in Absorberartikeln eingesetzt, die für weitere Verwendungen geeignet sind. Dazu werden sie durch Mischen mit Papier oder Fluff oder synthetischen Fasern oder durch Verteilen der superabsorbierenden Polymerisate zwischen Substraten aus Papier, Fluff oder nicht gewebten Textilien oder durch Verarbeitung in Trägermaterialien zu einer Bahn verarbeitet. Desweiteren finden die erfindungsgemäßen Polymeren auch überall dort Verwendung, wo wässrige Flüssigkeiten absorbiert werden müssen, wie z. B. bei Kabelummantelungen, in Lebensmittelverpackungen, im Agrarbereich bei der

Pflanzenaufzucht und als Wasserspeicher sowie als Wirkstoffträger mit einer zeitlich verzögerten Freisetzung des Wirkstoffes an die Umgebung.

Die erfindungsgemäßen superabsorbierenden Polymerisate zeigen überraschenderweise eine bedeutende Verbesserung der Permeabilität, d. h. eine Verbesserung des Flüssigkeitstransportes im gequollenen Zustand. Es werden Polymerisate mit Permeabilitäts-Werten (SFC) von bis zu  $70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  bei einer Retention (TB) von mindestens 27 g/g erhalten, vorzugsweise Polymere mit SFC-Werten von  $> 70 \cdot 10^{-7}$  bis  $\geq 150 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  bei einer Retention (TB) von mindestens 25 g/g. Neben diesen ausgezeichneten SFC- und Retentionswerten zeigen die erfindungsgemäßen Polymere Meßwerte für die Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP 0,7) von mindestens 18 g/g.

Die erfindungsgemäßen Produkte mit dieser hervorragenden Eigenschaftskombination aus sehr hohen SFC-Werten, hoher Retention und hoher Absorption unter Druck können ohne die Verwendung toxikologisch bedenklicher Substanzen hergestellt werden.

### Testmethoden

Zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen, absorbierenden Polymerisate werden Retention (TB), Aufnahme unter Druck (AAP) und die Durchlässigkeit für 0,9%ige Kochsalzlösung im gequollenen Zustand (SFC) bestimmt.

a) Die Retention wird nach der Teebeutelmethode und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Etwa 200 mg Polymerisat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 3 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerisat läßt man als Blindwert mitlaufen.

Retention = Auswaage-Blindwert/Einwaage [g/g]

b) Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP-Test, gemäß EP 0 339 461)

Die Aufnahme unter Druck (Druckbelastung  $50 \text{ g/cm}^2$ ) wird nach einer in der EP 0339461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt. In einen Zylinder mit Siebboden werden ca. 0,9 g Superabsorber eingewogen. Die gleichmäßig aufgestreute Superabsorberlage wird mit einem Stempel belastet, der einen Druck von  $50 \text{ g/cm}^2$  ausübt. Der zuvor gewogene Zylinder wird anschließend auf eine Glasfilterplatte gestellt, die sich in einer Schale mit 0,9%iger NaCl-Lösung befindet, deren Flüssigkeitsniveau genau der Höhe der Filterplatte entspricht. Nachdem man die Zylindereinheit 1 Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung saugen gelassen hat, wird diese zurückgewogen und der AAP wie folgt berechnet:

$$\text{AAP} = \text{Auswaage (Zylindereinheit + Superabsorber)} - \text{Einwaage (Zylindereinheit + vollgesogener Superabsorber)} / \text{Einwaage Superabsorber}$$

c) Permeabilität im gequollenen Zustand (SFC-Test, gemäß WO 95/22356)

In einen Zylinder mit Siebboden werden ca. 0,9 g Superabsorbermaterial eingewogen und sorgfältig auf der Siebfläche verteilt. Das Superabsorbermaterial läßt man in JAYCO synthetischen Urin [Zusammensetzung: 2,0 g Kaliumchlorid; 2,0 g Natriumsulfat; 0,85 g Ammoniumdihydrogenphosphat; 0,15 g Ammoniumhydrogenphosphat; 0,19 g Calciumchlorid; 0,23 g Magnesiumchlorid als wasserfreie Salze in 1 l destilliertem Wasser gelöst] 1 Stunde lang gegen einen Druck von  $20 \text{ g/cm}^2$  quellen. Nach Erfassung der Quelhöhe des Superabsorbers läßt man bei konstantem hydrostatischem Druck 0,118 M NaCl-Lösung aus einem nivellierten Vorratsgefäß durch die gequollene Gelschicht laufen. Die gequollene Gelschicht ist während der Messung mit einem speziellen Siebzylinder abgedeckt, der eine gleichmäßige Verteilung der 0,118 M NaCl-Lösung oberhalb des Gels und konstante Bedingungen (Meßtemperatur  $20\text{-}25^\circ\text{C}$ ) während der Messung bezüglich der Gelbettbeschaffenheit gewährleistet. Der auf den gequollenen Superabsorber wirkende Druck ist weiterhin  $20 \text{ g/cm}^2$ . Mit Hilfe eines Computers und einer Waage wird die Flüssigkeitsmenge, die die Gelschicht als Funktion der Zeit passiert in Intervallen von 20 Sekunden innerhalb einer Zeitperiode von 10 Minuten erfaßt. Die Fließrate g/s durch die gequollene Gelschicht wird mittels Regressionsanalyse mit Extrapolation der Steigung und Ermittlung des Mittelpunkts auf den Zeitpunkt  $t=0$  der



Fließmenge innerhalb der Minuten 2-10 ermittelt. Die Berechnung des SFC-Wertes (K) berechnet sich wie folgt:

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{139506}$$

Wobei:

|            |  |
|------------|--|
| $F_s(t=0)$ | die Fließrate in g/s   |
| $L_0$      | die Dicke der Gelschicht in cm   |
| $r$        | die Dichte der NaCl-Lösung (1,003 g/cm <sup>3</sup> )                                |
| $A$        | die Fläche der Oberseite der Gelschicht im Meßzylinder (28,27 cm <sup>2</sup> )      |
| $\Delta P$ | der hydrostatische Druck, der auf der Gelschicht lastet (4920 dyne/cm <sup>2</sup> ) |
| und $K$    | der SFC-Wert ist [cm <sup>3</sup> · s · g <sup>-1</sup> ]                            |

Die formale Addition der Zahlenwerte der Teebeutelretention und des SFC-Wertes verdeutlicht den sprunghaften Anstieg dieser Eigenschaftskombination bei den erfindungsgemäßen Polymerisaten im Vergleich zu unbehandeltem Superabsorberpulver oder Produkten die nach bekannten Methoden oberflächlich nachvernetzt wurden. Der Zahlenwert wird bei den erfindungsgemäßen Produkten nicht durch einen hohen Beitrag einer der beiden Werte erreicht (z. B. eines hohen TB-Retentionswertes und eines niedrigen SFC-Wertes und umgekehrt).

### Beispiele

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde das für die Oberflächenvernetzung vorgesehene Pulver jeweils auf eine Teilchengröße von 150 µm bis 850 µm abgesiebt.

#### Beispiel 1

In 965,115 g einer wässrigen Lösung von Natriumacrylat mit einem Neutralisationsgrad von 70 mol% (Monomer-Konzentration: 37,7 %) werden 1,05 g Polyethylenglycol(300)diacrylat und 1,35 g Polyethylenglycol-

(750)monoallyletheracrylat als Vernetzer gelöst. Die Monomerenlösung wird in einem Kunststoff-Polymerisationsgefäß für 30 Minuten mit Stickstoff durchspült, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Bei einer Temperatur von 4 °C wird die Polymerisation durch die aufeinanderfolgende Zugabe von 0,3 g Natriumperoxidisulfat in 10 g dest. Wasser, 0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropandihydrochlorid in 10 g dest. Wasser, 0,07 g 35 %ige Wasserstoffperoxidlösung in 10 g dest. Wasser und 0,015 g Ascorbinsäure in 2 g dest. Wasser gestartet. Nachdem die Endtemperatur (ca. 100 °C) erreicht war, wurde das Gel mit einem Fleischwolf zerkleinert und 2 h bei 150 °C in einem Umluftofen getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde grob zerstoßen, gemahlen und die Partikel der Größe 150 – 850 µm zur weiteren Umsetzung ausgesiebt (Pulver A).

50 g Pulver A wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung aus 0,5 g 1,3-Propandiol, 1,25 g Wasser und 0,25 g Aluminiumsulfat-18-Hydrat vermischt und danach für 30 min. in einem Ofen, der auf 180 °C temperiert war, erhitzt.

Zum Vergleich wurden 50 g Pulver A mit einer Lösung aus 0,5 g 1,3-Propandiol und 1,25 g Wasser vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180 °C temperiert war, erhitzt (Vergleichsbeispiel 1)

| Produkt              | TB<br>[g/g] | AAP <sub>0.7</sub><br>[g/g] | SFC<br>[cm <sup>3</sup> s · 10 <sup>-7</sup> /g] | TB+SFC |
|----------------------|-------------|-----------------------------|--|--------|
| Pulver A             | 31,0        |                             | 0  | 31,0   |
| Beispiel 1           | 26,0        | 22,6                        | 130  | 156,0  |
| Vergleichsbeispiel 1 | 27,0        | 24,0                        | 40   | 67     |

## Beispiel 2

In 965,175 g einer wässrigen Lösung von Natriumacrylat mit einem Neutralisationsgrad von 70 mol% (Monomer-Konzentration: 37,7 %) werden 0,84 g Triallylamin und 1,5 g Polyethylenglycol (750)monoallyletheracrylat als Vernetzer gelöst. Die Monomerenlösung wird in einem Kunststoff-Polymerisationsgefäß für 30 Minuten mit Stickstoff durchspült, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Bei einer

Temperatur von 4 °C wird die Polymerisation durch die aufeinanderfolgende Zugabe von 0,3 g Natriumperoxidisulfat in 10 g dest. Wasser, 0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropandihydrochlorid in 10 g dest. Wasser, 0,07 g 35 %ige Wasserstoffperoxidlösung in 10 g dest. Wasser und 0,015 g Ascorbinsäure in 2 g dest. Wasser gestartet. Nachdem die Endtemperatur (ca. 100 °C) erreicht war, wurde das Gel mit einem Fleischwolf zerkleinert und 2 h bei 150 °C in einem Umluftofen getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde grob zerstoßen, gemahlen und die Partikel der Größe 150 – 850 µm zur weiteren Umsetzung ausgesiebt (Pulver B).

50 g Pulver B wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung 0,25 g Aluminiumsulfat-18-Hydrat und 0,25 g Wasser und anschließend mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylenglycol und 0,5 g Wasser vermischt und danach für 60 min. in einem Ofen, der auf 170 °C temperiert war, erhitzt (Beispiel 2).

50 g Pulver B wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung 0,5 g Glycerin, 0,05 g Ethylenglycoldiglycidylether und 1,25 g Wasser vermischt und danach für 60 min. in einem Ofen, der auf 170 °C temperiert war, erhitzt (Vergleichsbeispiel 2).

50 g Pulver B wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung 0,25 g Glycerin, 0,25 g Ethylenglycoldiglycidylether und 1,25 g Wasser vermischt und danach für 60 min. in einem Ofen, der auf 170 °C temperiert war, erhitzt (Vergleichsbeispiel 3).

50 g Pulver B wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung 0,25 g Ethylenglycol, 0,25 g Ethylendiamin und 1,25 g Wasser vermischt und danach für 60 min. in einem Ofen, der auf 170 °C temperiert war, erhitzt (Vergleichsbeispiel 4).

| Produkt              | TB<br>[g/g] | AAP <sub>0.7</sub><br>[g/g] | SFC<br>[cm <sup>3</sup> s 10 <sup>-7</sup> /g] | TB+SFC |
|----------------------|-------------|-----------------------------|--|--------|
| Pulver B             | 30,5        |                             | 0  | 30,5   |
| Beispiel 3           | 26,5        | 23,5                        | 60   | 86,5   |
| Vergleichsbeispiel 3 | 26,0        | 23,5                        | 35   | 61,0   |
| Vergleichsbeispiel 4 | 26,4        | 24,0                        | 33   | 59,4   |
| Vergleichsbeispiel 5 | 27,0        | 23,5                        | 10   | 37,0   |

**Industrielle Anwendbarkeit:**

Die beschriebenen Beispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigen alle eine sehr gute Gesamtperformance insbesondere hinsichtlich Retention und Permeabilität. Es werden fließfähige, leicht dosierbare beschichtete Pulver erhalten. Die Verwendung kleiner Lösungsmengen zur Beschichtung, der Verzicht auf organische Lösungsmittel, anorganische Pulver oder sonstige Hilfsmittel ermöglicht ein wirtschaftliches und sicheres Produktionsverfahren. Eine deutliche Verbesserung der Permeabilität bei gleichzeitig hoher Retention ist ausschließlich durch Kombination von organischem Nachvernetzer und der Salzkomponente zu erzielen.

**Patentansprüche:**

1. Pulverförmiges, an der Oberfläche nachvernetztes, Wasser, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymerisat, aufgebaut aus

- a) 55-99,9 Gew% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol% neutralisiert sind,
- b) 0-40 Gew% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 - 5,0 Gew% eines oder mehrerer einpolymerisierter Vernetzer,
- d) 0-30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren

wobei die Summe der Gewichtsmengen a) bis d) 100 Gew.% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat mit

- e) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, wenigstens eines Polyols als Oberflächennachvernetzermittel in einer wässrigen Lösung und mit
- f) 0,001 - 1,0 Gew%, bezogen auf das Polymerisat, eines Kations in Form eines in einer wäßrigen Lösung gelösten Salzes beschichtet und auf eine Nachvernetzungstemperatur von > 150 bis 250 °C erhitzt worden ist,

wobei das Gewichtsverhältnis von Salz zu Polyol im Bereich von 1:0,8 bis 1:4 liegt und Gesamtmenge der wäßrigen Lösungen 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, betragen hat,

mit Ausnahme von vernetzten, teilneutralisierten Polyacrylsäuren, die mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und Glycerin im Gewichtsverhältnis 1:1 bzw. mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  und Polyethylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:1,8 bzw. mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  zu Ethylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:2 bzw. mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  zu Ethylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:2 bzw.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  zu Propylenglykol im Gewichtsverhältnis 1:1,6 behandelt worden sind.

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente e) mit 0,1 bis 2,5 Gew%, bevorzugt mit 0,5 bis 1,5 Gew.% und die Komponente f) mit 0,005 bis 0,5 Gew.%, bevorzugt mit 0,01 bis 0,2 Gew.% eingesetzt worden ist.



3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Salz zu Polyol im Bereich von 1:1 bis 1:3,5, vorzugsweise 1:1,2 bis 1:2,5 liegt.
4. Polymerisat nach Ansprüchen 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß nur Wasser als Lösungsmittel für die Komponenten e) und f) eingesetzt wurde.
5. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 4; dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten e) und f) gemeinsam in einer wäßrigen Lösung eingesetzt wurden.
6. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge Wasser der getrennt oder gemeinsam zugegebenen wässrigen Lösungen 0,75 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, betrug.
7. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente f) das Kation aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall-Salz, einem Salz von Zink, Eisen, Aluminium, Titan oder einem weiteren Übergangsmetall-Salz, oder aus einem Doppelsalz zweier verschiedener Kationen oder eine Mischung der Salze, bevorzugt einem anorganischen, wasserlöslichen Aluminiumsalz stammt.
8. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyole C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylendiole, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylentriole, höherfunktionelle Hydroxyverbindungen und/oder Di- und Polyalkylenglykole eingesetzt worden sind.
9. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachvernetzung bei Temperaturen von 160°C bis 220°C, bevorzugt 170°C bis 200°C durchgeführt worden ist.
10. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 Gew.%, bevorzugt mindestens 75 Gew.% der Säuregruppen der Monomereinheiten a) Carboxylgruppen sind.

11. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Monomereinheiten a) von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ableiten.
12. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente d) Stärke und/oder Polyvinylalkohol bzw. deren Derivaten eingesetzt worden sind.
13. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat bei einer Permeabilität (SFC) bis zu  $70 \cdot 10^{-7} \text{ s cm}^3 / \text{g}$  eine Retention (TB) von mindestens 27 g/g aufweist.
14. Polymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat bei einer Permeabilität (SFC) von  $> 70 \cdot 10^{-7}$  bis  $150 \cdot 10^{-7} \text{ s cm}^3 / \text{g}$  eine Retention (TB) von mindestens 25 g/g aufweist.
15. Polymerisat nach den Ansprüchen 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP 0,7) von mindestens 18 g/g aufweist.
16. Verfahren zur Herstellung von absorbierenden Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus
- a) 55-99,9 Gew% ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol% neutralisiert sind,
  - b) 0-40 Gew% ethylenisch ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
  - c) 0,1 - 5,0 Gew% eines oder mehrerer Vernetzerverbindungen,
  - d) 0-30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren
- wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.% beträgt, radikalisch polymerisiert, ggf. zerkleinert, trocknet, pulverisiert, siebt und daß man das Polymerisatpulver mit
- e) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, mindestens eines Polyols als Oberflächennachvernetzungsmittels in Form einer wässrigen Lösung und mit

f) 0,001 – 1,0 Gew%, bezogen auf das Polymerisat, eines Kations eines in einer wässrigen Lösung gelösten Salzes behandelt, wobei die Gesamtmenge Wasser 0,5 – 10 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat beträgt, und das Gewichtsverhältnis von Salz zu Polyol im Bereich von 1:0,8 bis 1:4 liegt,

wobei eine intensive Mischung der gemeinsam oder getrennt vorliegenden, wässrigen Lösungen der Komponenten e) und f) mit dem Polymerisatpulver gleichzeitig oder nacheinander erfolgt und durch anschließendes Erhitzen auf > 150°C bis 250°C eine thermische Nachvernetzung des Polymerisatpulvers erfolgt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Nachvernetzung eingesetzte Polymerisatpulver einen Restfeuchtigkeitsgehalt von 0,5 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.% aufweist.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polymerisatpulver eine Teilchengröße von < 3000 µm, vorzugsweise 20 bis 2000µm und besonders bevorzugt 150 bis 850 µm aufweist.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Lösungen der Komponente e) und f) vor ihrem Einsatz auf 20°C bis 100°C, bevorzugt 20°C bis 60°C, aufgewärmt werden.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachvernetzung bei Temperaturen von 160 bis 220°C, bevorzugt 170 bis 200°C, erfolgt.

21. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Absorptionsmittel für Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten, vorzugsweise in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in geschäumten und nicht geschäumten Flächengebilden, in Verpackungsmaterialien, in Konstruktionen für die Pflanzenaufzucht, als Bodenverbesserungsmittel- oder als Wirkstoff-Träger.

22. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 15 als überwiegendes oder alleiniges Absorptionsmittel in absorbierenden Einlagen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No  
PCT/EP 01/06362A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61L15/60 C08L101/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61L C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 233 067 A (SEKISUI PLASTICS)<br>19 August 1987 (1987-08-19)<br>cited in the application<br>page 5, line 8 -page 7, line 24<br>page 8, line 4 -page 14, line 2<br>page 15, line 17 -page 18, line 2  | 1-21                  |
| X          | EP 0 574 260 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>15 December 1993 (1993-12-15)<br>cited in the application<br>page 2, line 9 - line 11<br>page 4, line 10<br>page 11, line 28 - line 55<br>page 12, line 13 - line 51<br>page 13, line 40 - line 50<br>example 28 | 1-11, 16,<br>19-21    |
|            | -/-  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2001

Date of mailing of the international search report

22/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/06362

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | WO 98 49221 A (DOW CHEMICAL CO (US))<br>5 November 1998 (1998-11-05)<br>cited in the application<br>page 3, line 1 -page 4, line 2<br>page 4, line 29 -page 5, line 6<br>page 5, line 24 -page 9, line 2<br>page 9, line 25 -page 11, line 29<br>claims | 1-20                  |
| A  | EP 0 712 659 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>22 May 1996 (1996-05-22)<br>page 7, line 47 -page 8, line 33<br>claims; examples  | 1-21                  |
| A  | EP 0 837 076 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>22 April 1998 (1998-04-22)<br>page 3, line 15 -page 4, line 25<br>page 7, line 13 -page 8, line 19<br>page 8, line 31 - line 43   | 1-15,18               |
| A  | EP 0 668 080 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>23 August 1995 (1995-08-23)<br>page 5, line 58 -page 6, line 4<br>page 8, line 11 - line 34   | 1,11,12               |
| A  | DE 198 46 412 A (BASF AG)<br>13 April 2000 (2000-04-13)<br>cited in the application   |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 01/06362

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0233067                                | A | 19-08-1987          | CA 1280398 A1              | 19-02-1991          |
|   |   |                     | DE 3762418 D1              | 31-05-1990          |
|   |   |                     | EP 0233067 A2              | 19-08-1987          |
|   |   |                     | JP 1872512 C               | 26-09-1994          |
|   |   |                     | JP 63270741 A              | 08-11-1988          |
|   |   |                     | JP 5080939 B               | 10-11-1993          |
|   |   |                     | KR 9400965 B1              | 07-02-1994          |
|   |   |                     | US 4771105 A               | 13-09-1988          |
| EP 0574260                                | A | 15-12-1993          | JP 6122707 A               | 06-05-1994          |
|   |   |                     | DE 69323652 D1             | 08-04-1999          |
|   |   |                     | DE 69323652 T2             | 09-09-1999          |
|   |   |                     | EP 0574260 A1              | 15-12-1993          |
|   |   |                     | EP 0878488 A2              | 18-11-1998          |
|   |   |                     | JP 6056931 A               | 01-03-1994          |
|   |   |                     | KR 165136 B1               | 20-03-1999          |
| WO 9849221                                | A | 05-11-1998          | CN 1254354 T               | 24-05-2000          |
|   |   |                     | EP 0979250 A1              | 16-02-2000          |
|   |   |                     | WO 9849221 A1              | 05-11-1998          |
| EP 0712659                                | A | 22-05-1996          | EP 0712659 A1              | 22-05-1996          |
|   |   |                     | KR 183511 B1               | 15-04-1999          |
|   |   |                     | US 5760080 A               | 02-06-1998          |
|   |   |                     | WO 9534377 A1              | 21-12-1995          |
|   |   |                     | JP 2918808 B2              | 12-07-1999          |
|   |   |                     | JP 8057311 A               | 05-03-1996          |
|   |   |                     | TW 419382 B                | 21-01-2001          |
|   |   |                     | US 6054541 A               | 25-04-2000          |
|   |   |                     | US 6180724 B1              | 30-01-2001          |
|   |   |                     | JP 2918807 B2              | 12-07-1999          |
|   |   |                     | JP 8057310 A               | 05-03-1996          |
| EP 0837076                                | A | 22-04-1998          | BR 9705041 A               | 15-06-1999          |
|   |   |                     | CN 1181272 A               | 13-05-1998          |
|   |   |                     | EP 0837076 A2              | 22-04-1998          |
|   |   |                     | JP 10265582 A              | 06-10-1998          |
|   |   |                     | US 6110992 A               | 29-08-2000          |
|   |   |                     | US 6127454 A               | 03-10-2000          |
| EP 0668080                                | A | 23-08-1995          | EP 0668080 A2              | 23-08-1995          |
|   |   |                     | JP 2944447 B2              | 06-09-1999          |
|   |   |                     | JP 7278225 A               | 24-10-1995          |
|   |   |                     | US 5610208 A               | 11-03-1997          |
|   |   |                     | JP 7310021 A               | 28-11-1995          |
| DE 19846412                               | A | 13-04-2000          | DE 19846412 A1             | 13-04-2000          |
|   |   |                     | WO 0022018 A1              | 20-04-2000          |
|   |   |                     | EP 1123329 A1              | 16-08-2001          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/06362

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61L15/60 C08L101/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61L C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 233 067 A (SEKISUI PLASTICS)<br>19. August 1987 (1987-08-19)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 5, Zeile 8 - Seite 7, Zeile 24<br>Seite 8, Zeile 4 - Seite 14, Zeile 2<br>Seite 15, Zeile 17 - Seite 18, Zeile 2  | 1-21               |
| X          | EP 0 574 260 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>15. Dezember 1993 (1993-12-15)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 2, Zeile 9 - Zeile 11<br>Seite 4, Zeile 10<br>Seite 11, Zeile 28 - Zeile 55<br>Seite 12, Zeile 13 - Zeile 51<br>Seite 13, Zeile 40 - Zeile 50<br>Beispiel 28 | 1-11, 16,<br>19-21 |

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/11/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I  
PCT/EP 01/06362

| C-(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|--|---|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X  | WO 98 49221 A (DOW CHEMICAL CO (US))<br>5. November 1998 (1998-11-05)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 3, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 2<br>Seite 4, Zeile 29 -Seite 5, Zeile 6<br>Seite 5, Zeile 24 -Seite 9, Zeile 2<br>Seite 9, Zeile 25 -Seite 11, Zeile 29<br>Ansprüche | 1-20               |
| A  | EP 0 712 659 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>22. Mai 1996 (1996-05-22)<br>Seite 7, Zeile 47 -Seite 8, Zeile 33<br>Ansprüche; Beispiele   | 1-21               |
| A  | EP 0 837 076 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>22. April 1998 (1998-04-22)<br>Seite 3, Zeile 15 -Seite 4, Zeile 25<br>Seite 7, Zeile 13 -Seite 8, Zeile 19<br>Seite 8, Zeile 31 - Zeile 43   | 1-15,18            |
| A  | EP 0 668 080 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>23. August 1995 (1995-08-23)<br>Seite 5, Zeile 58 -Seite 6, Zeile 4<br>Seite 8, Zeile 11 - Zeile 34   | 1,11,12            |
| A  | DE 198 46 412 A (BASF AG)<br>13. April 2000 (2000-04-13)<br>in der Anmeldung erwähnt  |                    |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Aktenzeichen  
 PCT/EP 01/06362

PC1/EP 01/00302

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0233067   | A | 19-08-1987                    | CA 1280398 A1                     | 19-02-1991                    |
|  |   |                               | DE 3762418 D1                     | 31-05-1990                    |
|  |   |                               | EP 0233067 A2                     | 19-08-1987                    |
|  |   |                               | JP 1872512 C                      | 26-09-1994                    |
|  |   |                               | JP 63270741 A                     | 08-11-1988                    |
|  |   |                               | JP 5080939 B                      | 10-11-1993                    |
|  |   |                               | KR 9400965 B1                     | 07-02-1994                    |
|  |   |                               | US 4771105 A                      | 13-09-1988                    |
| EP 0574260   | A | 15-12-1993                    | JP 6122707 A                      | 06-05-1994                    |
|  |   |                               | DE 69323652 D1                    | 08-04-1999                    |
|  |   |                               | DE 69323652 T2                    | 09-09-1999                    |
|  |   |                               | EP 0574260 A1                     | 15-12-1993                    |
|  |   |                               | EP 0878488 A2                     | 18-11-1998                    |
|  |   |                               | JP 6056931 A                      | 01-03-1994                    |
|  |   |                               | KR 165136 B1                      | 20-03-1999                    |
| WO 9849221   | A | 05-11-1998                    | CN 1254354 T                      | 24-05-2000                    |
|  |   |                               | EP 0979250 A1                     | 16-02-2000                    |
|  |   |                               | WO 9849221 A1                     | 05-11-1998                    |
| EP 0712659   | A | 22-05-1996                    | EP 0712659 A1                     | 22-05-1996                    |
|  |   |                               | KR 183511 B1                      | 15-04-1999                    |
|  |   |                               | US 5760080 A                      | 02-06-1998                    |
|  |   |                               | WO 9534377 A1                     | 21-12-1995                    |
|  |   |                               | JP 2918808 B2                     | 12-07-1999                    |
|  |   |                               | JP 8057311 A                      | 05-03-1996                    |
|  |   |                               | TW 419382 B                       | 21-01-2001                    |
|  |   |                               | US 6054541 A                      | 25-04-2000                    |
|  |   |                               | US 6180724 B1                     | 30-01-2001                    |
|  |   |                               | JP 2918807 B2                     | 12-07-1999                    |
|  |   |                               | JP 8057310 A                      | 05-03-1996                    |
| EP 0837076   | A | 22-04-1998                    | BR 9705041 A                      | 15-06-1999                    |
|  |   |                               | CN 1181272 A                      | 13-05-1998                    |
|  |   |                               | EP 0837076 A2                     | 22-04-1998                    |
|  |   |                               | JP 10265582 A                     | 06-10-1998                    |
|  |   |                               | US 6110992 A                      | 29-08-2000                    |
|  |   |                               | US 6127454 A                      | 03-10-2000                    |
| EP 0668080   | A | 23-08-1995                    | EP 0668080 A2                     | 23-08-1995                    |
|  |   |                               | JP 2944447 B2                     | 06-09-1999                    |
|  |   |                               | JP 7278225 A                      | 24-10-1995                    |
|  |   |                               | US 5610208 A                      | 11-03-1997                    |
|  |   |                               | JP 7310021 A                      | 28-11-1995                    |
| DE 19846412  | A | 13-04-2000                    | DE 19846412 A1                    | 13-04-2000                    |
|  |   |                               | WO 0022018 A1                     | 20-04-2000                    |
|  |   |                               | EP 1123329 A1                     | 16-08-2001                    |